

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-284055

(43)Date of publication of application : 23.10.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 09-307075

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 10.11.1997

(72)Inventor : YOSHIDA YASUHIRO

SHIODA HISASHI

AIHARA SHIGERU

HAMANO KOJI

MURAI MICHIO

INUZUKA TAKAYUKI

SHIRAGAMI AKIRA

(30)Priority

Priority number : 09 21700

Priority date : 04.02.1997

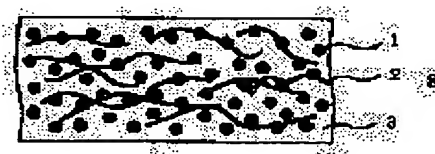
Priority country : JP

(54) ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a lithium ion secondary battery which is excellent in durability, is difficult to be broken, is safe, is capable of taking an arbitrary form such as a thin type, is high in energy density and is excellent in charging/ discharging characteristic is excellent and provide an electrode from which the battery can be obtained.

SOLUTION: Active material powder 1, a conductive fiber 2 and binder resin are uniformly mixed, the mixture of prescribed thickness is applied to a polytetrafluoroethylene plate, the mixture is dried, the mixture is formed into a sheet shape and an electrode 8 is formed. A battery is formed by using this electrode 8 and by providing a monolayer or plural layers of electrode layered bodies constituted by joining a separator between electrodes.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-284055

(43) 公開日 平成10年(1998)10月23日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 M 4/02
4/62
10/40

H 0 1 M 4/02
4/62
10/40

B
Z
Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-307075

(22) 出願日 平成9年(1997)11月10日

(31) 優先権主張番号 特願平9-21700

(32) 優先日 平9(1997)2月4日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 吉田 育弘

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(72) 発明者 塩田 久

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(72) 発明者 相原 茂

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 宮田 金雄 (外2名)

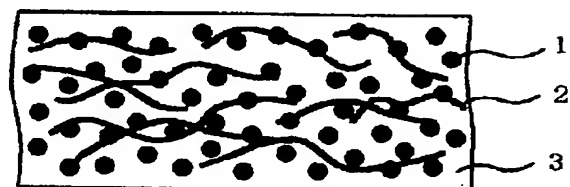
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用電極およびそれを用いたリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 耐久性に優れ、壊れにくく、安全で、薄型等の任意の形態をとりうる、エネルギー密度の高い、充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池を得る、また上記電池が得られる電極を提供する

【解決手段】 活物質粉末1と導電性繊維2とバインダ樹脂とを均一に混合して、ポリテトラフルオールエチレン板等に所定の厚さに塗布して乾燥させ、シート状に成形して電極8を形成する。この電極8を用い、電極間にセパレータを9を接合してなる電極積層体10を単層、あるいは複数層備える電池を形成する。



- 1 : 活物質粉末
2 : 導電性繊維
3 : 繊維含有活物質層
8 : 電極

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 活物質粉末と導電性繊維を混合し、シート状に成形してなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用電極。

【請求項 2】 活物質粉末と導電性繊維を混合してシート状に成形した繊維含有活物質層上にさらに上記活物質粉末からなる活物質層を形成してなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用電極。

【請求項 3】 導電体膜上に活物質粉末と導電性繊維を混合して形成した繊維含有活物質層を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用電極。

【請求項 4】 上記請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の電極間にセパレータを接合してなる電極積層体を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 5】 電極積層体の複数層を備えることを特徴とする請求項 4 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 6】 電極積層体の複数層が、正極と負極とを、切り離された複数のセパレータ間に交互に配置することにより形成されたことを特徴とする請求項 5 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 7】 電極積層体の複数層が、正極と負極とを、巻き上げられたセパレータ間に交互に配置することにより形成されたことを特徴とする請求項 5 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 8】 電極積層体の複数層が、正極と負極とを、折り畳んだセパレータ間に交互に配置することにより形成されたことを特徴とする請求項 5 記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムイオン二次電池用電極およびその電極を用いたリチウムイオン二次電池に関し、詳しくは、壊れにくく、薄型等の任意の形態をとろうるとともに、エネルギー貯蔵密度の高いリチウムイオン二次電池が得られる電極の構造に関するものである。

【0002】

【従来の技術】携帯用電子機器の小型・軽量化への要望は非常に大きく、その実現は電池の性能向上に大きく依存する。これに対応すべく多様な電池の開発、改良が進められている。電池に要求されている特性には、高電圧、高エネルギー密度、安全性等がある。リチウムイオン電池は、これまでの電池の中でももっとも高電圧かつ高エネルギー密度が実現されることが期待される二次電池であり、現在でもその改良が盛んに進められている。

【0003】このリチウムイオン二次電池はその主要な構成要素として、正極、負極および両電極間に挟まれるイオン伝導層を有する。現在実用化されているリチウムイオン二次電池においては、正極にはリチウム-コバルト複合酸化物などの活物質粉末を導電性粉末とバインダ

樹脂とで混合してアルミニウム集電体に塗布して板状としたもの、負極には同様に炭素系の活物質粉末をバインダ樹脂と混合し銅集電体に塗布して板状としたものが用いられている。またイオン伝導層にはポリエチレンやポリプロピレンなどの多孔質フィルムからなるセパレータにリチウムイオンを含む非水系の電解液で満たしたものが用いられている。

【0004】リチウムイオン二次電池におけるエネルギー密度の向上、充放電効率の向上は、電極における活物質の充填密度、活物質の利用効率に大きく依存している。図 8 は、例えば特開昭 63-121263 号公報に記載の、従来のリチウムイオン二次電池に用いられる電極 8 の構造を示す断面模式図であり、1 は活物質粉末、6 は導電性粉末、7 は集電体である。現状の電極においては、活物質が塗布される集電体 7 は箔状や網状などの平面構造であり、単純に集電体 7 に活物質粉末 1 を塗布するだけでは、集電体 7 に直に接する活物質量が少なく、集電効率が非常に低くなってしまふ。そのため、上述のように導電性粉末 6 であるカーボン粒子を活物質粉末に混合している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来のリチウムイオン二次電池は上記のように、集電効率を高めるため活物質粉末に導電性粉末を混合したものを集電体に塗布して板状に形成した電極を用いている。このために電極における活物質の充填密度が小さくなってしまふという問題点がある。また、薄型の電池を形成した場合には、外部からの力により電池が繰り返し変形される恐れが大きく、上記のような電極においては、変形の繰り返しによって活物質層が集電体から剥離したり、あるいは破壊され、電池の耐久性、安全性の維持が困難になるという問題点があった。

【0006】本発明はかかる課題を解決するためになされたもので、耐久性に優れ、壊れにくく、安全で、薄型等の任意の形態をとろうるとともに、エネルギー密度の高い、充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池、及び上記電池用の電極を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウムイオン二次電池用電極の第 1 の構成は、活物質粉末と導電性繊維を混合し、シート状に成形したものである。

【0008】本発明のリチウムイオン二次電池用電極の第 2 の構成は、活物質粉末と導電性繊維を混合してシート状に成形した繊維含有活物質層上にさらに上記活物質粉末からなる活物質層を形成したものである。

【0009】本発明のリチウムイオン二次電池用電極の第 3 の構成は、導電体膜上に活物質粉末と導電性繊維を混合して形成した繊維含有活物質層を有するものである。

【0010】本発明のリチウムイオン二次電池の第 1 の

構成は、上記第 1 ないし第 3 の構成のいずれかの電極一対の間にセパレータを接合してなる電極積層体を有するものである。

【0011】本発明のリチウムイオン二次電池の第 2 の構成は、第 1 の構成において、電極積層体の複数層を備えるものである。

【0012】本発明のリチウムイオン二次電池の第 3 の構成は、第 2 の構成において、正極と負極とを、切り離された複数のセパレータ間に交互に配置することにより形成されたものである。

【0013】本発明のリチウムイオン二次電池の第 4 の構成は、第 2 の構成において、電極積層体の複数層が、正極と負極とを、巻き上げられたセパレータ間に交互に配置することにより形成されたものである。

【0014】本発明のリチウムイオン二次電池の第 5 の構成は、第 2 の構成において、電極積層体の複数層が、正極と負極とを、折り畳んだセパレータ間に交互に配置することにより形成されたものである。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を図に基づいて説明する。図 1 は本発明のリチウムイオン二次電池用電極の一実施の形態の構造を示す断面模式図で、電極 8 は、活物質粉末 1 と導電性繊維 2 を均一に混合した繊維含有活物質層で構成されている。上記のように構成された電極 8 は、例えば活物質粉末 1 と導電性繊維 2 とバインダ樹脂とを均一に混合して、ポリテトラフルオールエチレン板等に所定の厚さに塗布して乾燥させ、シート状に形成して得られる。

【0016】この実施の形態の電極は、導電性、可撓性を有し、支持体なしでも膜（シート、板状体）として取り扱うことができた。この電極においては、電極内に分散して存在する導電性繊維が集電体として作用するので、従来通常の電池に用いられる金属箔、金属網等の集電体が必要なくなり、集電効率も良好で、軽量化できる。また、導電性粉末を含有させなくてもよいので活物質の充填密度を高くできる。さらに、この電極は、従来の集電体上に活物質層を形成するような電極に比べ、格段に柔軟性に富み、変形等に対する耐久性が向上し、壊れにくかった。しかも、容易に電解液の注入ができ、電極空隙内に十二分に電解液を充填できる。集電体としての重量が少なくすむため、同じ重量の電極とした場合には、従来のものより含められる活物質の量を多くでき、電極として高性能なものとなる。

【0017】図 2 は本発明のリチウムイオン二次電池の一実施の形態の電池構造を示す断面模式図で、正極 8 a、負極 8 b 間にセパレータ 9 を接合した電極積層体 10 を 1 層有している。この単層構造の電池を、上記電極を用いて形成したところ、充電時のエネルギー密度を高くでき、充放電効率を向上できた。また、薄型等の任意の形態をとるとともに、変形に対する耐性も向上

し、耐久性、信頼性、安全性を向上できた。

【0018】図 3 は本発明のリチウムイオン二次電池用電極の他の実施の形態の構造を示す断面模式図で、電極 8 は上記のように活物質粉末 1 に導電性繊維 2 を均一に混合してシート状に成形した繊維含有活物質層 3 上に、活物質粉末 1 からなる薄い活物質層 4 を設けたものである。この実施の形態の電極及びこの電極を用いて形成した図 2 に示す構成の電池は、上記と同様の効果を奏するとともに、活物質層 4 を設けたことにより、導電性繊維 2 が電極表面から突き出たりしないので、例えば電池に組み立てたときにセパレータを傷つけることがなく、より安全性を向上できる。なお、活物質層 4 の厚さは導電性繊維 2 が表面から突き出さない程度の厚さであれば十分であり、厚すぎる場合には逆に集電効率を低下させる等、上記効果を損なうおそれがあるため、あまり厚くないのが望ましい。

【0019】図 4 は本発明のリチウムイオン二次電池用電極のさらに他の実施の形態の構造を示す断面模式図で、電極 8 は導電体膜 5 上に、上記と同様にして活物質粉末 1 に導電性繊維 2 を均一に混合してなる繊維含有活物質層 3 を設けたものである。この実施の形態においても、導電性粉末を含有させなくてもよいので活物質の充填密度を高くでき、従来の集電体上に活物質層を形成するような電極に比べ、柔軟性に富み、変形等に対する耐久性、可撓性が向上した、高性能な電極が得られる。また、この電極を用いて電池を形成することにより、同様に信頼性、安全性が高く、エネルギー密度、充放電効率の向上したリチウムイオン二次電池が得られる。

【0020】本発明に供される活物質としては、正極においては例えば、リチウムと、コバルト、ニッケル、マンガン等の遷移金属との複合酸化物、リチウムを含むカルコゲン化合物、あるいはこれらの複合化合物、さらに上記複合酸化物、リチウムを含むカルコゲン化合物、あるいはこれらの複合化合物に各種の添加元素を有するものが用いられ、負極においては易黒鉛化炭素、難黒鉛化炭素、ポリアセン、ポリアセチレンなどの炭素系化合物、ピレン、ペリレンなどのアセン構造を含む芳香族炭化水素化合物が好ましく用いられるが、電池動作の主体となるリチウムイオンを吸蔵、放出できる物質ならば使用可能である。また、これらの活物質は粉末（粒子状）のものが用いられ、粒径としては、 $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ のものが使用可能であり、特に好ましくは $1 \sim 5 \mu\text{m}$ のものである。粒径が小さすぎる場合には、電極形成時の接着剤（バインダ樹脂）による活物質表面の被覆面積が大きくなりすぎ、充放電時のリチウムイオンのドーブ、脱ドーブが効率よく行われず、電池特性が低下してしまう。粒径が大きすぎる場合には薄膜化が容易でなく、また充填密度が低下するため好ましくない。

【0021】また、導電性繊維としては、電子伝導性があり、充放電時に電極内で反応しないものであれば使用

可能で、例えば、アルミニウム、銅、ステンレス等の各種金属、炭素繊維が用いられる。また、繊維径としては $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 、繊維長としては $1 \sim 100 \text{mm}$ が望ましく、さらに望ましくは、繊維径が $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、繊維長が $7 \sim 30 \text{mm}$ のものである。繊維径がこれより細かい場合には、電極に十分な強度を持たせることが困難となり、繊維径がこれより太い場合には、薄い電極が形成できなくなるばかりでなく、集電体としての効率も悪くなる。繊維長が短すぎたり、長すぎたりする場合には、シート状に形成するのが困難になる。ただし、導電体膜上に活物質粉末と導電性繊維が混合された繊維含有活物質層を形成する場合においては、繊維長は短くても問題はない。

【0022】また、導電体膜としては、電池内で安定な金属であれば使用可能であるが、正極ではアルミニウム、負極では銅が好ましく用いられる。導電体膜の形状としては、箔、網状、エキスパンドメタル等いずれのものでも使用可能であるが、網状、エキスパンドメタル等空隙面積の大きいものが接着後の電解液含浸を容易にする点から好ましい。

【0023】リチウムイオン二次電池を形成する場合の電極間のイオン伝導層には特に限定はなく、電解液を含浸したセパレータ、ゲル電解質、固体電解質が使用可能である。電解液としては、従来の電池に使用されている非水系の溶剤およびリチウムを含有する電解質塩が使用可能である。具体的にはジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテルなどのエーテル系溶剤、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネートなどのエステル系溶剤の単独液、および前述の同一溶剤同士あるいは異種溶剤からなる2種の混合液が使用可能である。また電解液に供する電解質塩としては、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ などが使用可能である。

【0024】リチウムイオン二次電池の構造としては、図2で示されるようなセパレータに電極を貼り合わせた電極積層体の単層構造の他に、図5の断面模式図で示されるような電極積層体を複数層積層することにより得られる平板状積層構造、もしくは図6、7の断面模式図で示されるような長円状に巻き込み形成した電極積層体を複数層有する平板状巻型構造等の多層構造が考えられる。充電時のエネルギー密度を高く、充放電効率を向上でき、薄型等の任意の形態をとりうるとともに、変形に対する耐性も向上し、耐久性、信頼性、安全性を向上できるので、多層構造の電池としても、耐久性、信頼性に優れ、コンパクトで、かつ高性能で電池容量が大きな多層構造電池が得られる。

【0025】

【実施例】以下、実施例を示し本発明を具体的に説明す

るが、勿論これらにより本発明が限定されるものではない。

実施例1. 正極活物質として LiCoO_2 を $70 \text{wt}\%$ 、導電性繊維として $30 \mu\text{m}$ 径、長さ $2 \sim 20 \text{mm}$ のアルミニウム線を $25 \text{wt}\%$ 、バインダ樹脂としてポリフッ化ビニリデン $5 \text{wt}\%$ を N -メチルピロリドン等の溶媒に分散させ調製した正極活物質ペーストを、ポリテトラフルオールエチレン板上にドクターブレード法で厚さ約 $300 \mu\text{m}$ に調整しつつ塗布した。これを乾燥させ正極を形成した。

【0026】実施例2. 負極活物質としてメソフェーズマイクロビーズカーボン（商品名：大阪ガス製）を $75 \text{wt}\%$ 、導電性繊維として繊維径 $13 \mu\text{m}$ 、長さ 10mm の炭素繊維（ドナカーボ・Sチョップ 商品名：（株）ドナック） $20 \text{wt}\%$ 、バインダとしてポリフッ化ビニリデン $5 \text{wt}\%$ を溶媒に分散させ調製した負極活物質ペーストを、ポリテトラフルオールエチレン板上にドクターブレード法で厚さ約 $300 \mu\text{m}$ に調整しつつ塗布して乾燥させ、負極を形成した。

【0027】実施例3. メソフェーズマイクロビーズカーボン（商品名：大阪ガス製）を $75 \text{wt}\%$ 、導電性繊維として $30 \mu\text{m}$ 径、長さ $2 \sim 20 \text{mm}$ の銅線を $20 \text{wt}\%$ 、バインダ樹脂としてポリフッ化ビニリデン $5 \text{wt}\%$ を溶媒に分散させ調製した負極活物質ペーストを、ポリテトラフルオールエチレン板上にドクターブレード法で厚さ約 $300 \mu\text{m}$ に調整しつつ塗布して乾燥させ、負極を形成した。

【0028】実施例4. LiCoO_2 を $75 \text{wt}\%$ 、導電性繊維として $8 \mu\text{m}$ 径、長さ 30mm のステンレス線（ナスロン、商品名：日本精線（株））を $15 \text{wt}\%$ 、バインダ樹脂としてポリフッ化ビニリデンを $5 \text{wt}\%$ を溶媒に分散させ調製した正極活物質ペーストを、ポリテトラフルオールエチレン板上にドクターブレード法で厚さ約 $300 \mu\text{m}$ に調整しつつ塗布した。これを乾燥させ正極を形成した。

【0029】上記実施例1から実施例4によって形成された電極は、いずれも導電性、可撓性を有し、支持体なしでも膜として取り扱うことができた。活物質粉末と導電性繊維が均一に混合されているので集電効率が良好で、従来の電池に用いられる金属箔、金属網等の集電体を用いないので軽量化できた。活物質粉末と導電性繊維が均一に混合されているので集電効率も良好であった。また、導電性粉末を含有させていないので活物質の充填密度を高くできた。可撓性を有し、柔軟性に富んでおり、変形等に対する耐久性が向上し、壊れにくかった。

【0030】実施例5. 重量比で LiCoO_2 7に対し、 $30 \mu\text{m}$ 径、長さ $2 \sim 20 \text{mm}$ のアルミニウム線を $3 \text{wt}\%$ の N -メチルピロリドン溶液中で攪拌し、ポリテトラフル

オルエチレンのメンブランフィルターの上に均質に沈殿させた。溶液を除いた後、膜面をポリテトラフルオルエチレン板で押さえながら乾燥した。膜厚約 $180\mu\text{m}$ の電極が形成された。得られた電極は上記実施例と同様の優れた特性を有していた。

【0031】実施例6. LiCoO_2 を $70\text{wt}\%$ 、 $30\mu\text{m}$ 径、長さ $2\sim 20\text{mm}$ のアルミニウム線を $25\text{wt}\%$ 、バインダ樹脂としてポリフッ化ビニリデン $5\text{wt}\%$ を溶媒に分散させ調製した正極活物質ペーストを、ポリテトラフルオルエチレン板上にドクターブレード法で厚さ約 $300\mu\text{m}$ に調整しつつ塗布し乾燥させ繊維含有活物質層を形成した。この繊維含有活物質層上に、 LiCoO_2 $90\text{wt}\%$ 、バインダ樹脂としてポリフッ化ビニリデン $10\text{wt}\%$ を含む正極活物質ペーストをパーコータを用いて塗布、乾燥して活物質層を形成し、電極を作製した。これにより、表面に導電性繊維を含まない活物質層を有する電極が形成された。得られた電極は上記実施例と同様の優れた特性を示すとともに、導電性繊維が電極表面に露出していないので、より安全性を向上できた。

【0032】実施例7. LiCoO_2 を $70\text{wt}\%$ 、 $30\mu\text{m}$ 径、長さ $2\sim 20\text{mm}$ のアルミニウム線を $25\text{wt}\%$ 、バインダ樹脂としてポリフッ化ビニリデン $5\text{wt}\%$ を溶媒に分散させ調製した正極活物質ペーストを、導電体膜の厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上にドクターブレード法で厚さ約 $200\mu\text{m}$ に調整しつつ塗布した。これを乾燥させ正極を形成した。これにより、導電体膜上に活物質粉末と導電性繊維が混合されてなる繊維含有活物質層を有する電極が形成された。活物質粉末と導電性繊維が均一に混合されているので集電効率が良好で、導電性粉末を含有していないので活物質の充填密度の高い、優れた特性の電極が得られた。また、可撓性を有し、変形等に対しての耐久性を向上できた。

【0033】実施例8. 上記実施例1で形成した正極と、実施例2で形成した負極の間にセパレータ（ヘキストセラニーズ製セルガード#2400）をはさみ、これにエチレンカーボネートと1、2-ジメトキシエタンとを溶媒として六フッ化リン酸リチウムを電解質とする電解液を注入後、アルミラミネートフィルムでパッキ、電極間に空気層が入らないように減圧しながら封口処理して単層の電極積層体を有する電池を完成させた。なお、電解液は電極内にスムーズに注入され、電極空隙内を電解液で容易にかつ十二分に満たすことができた。

【0034】この電池特性を評価したところ、重量エネルギー密度で 90Wh/kg が得られた。電流値 $\text{C}/2$ で200回の充放電を行った後でも、充電容量は初期の75%と高い値が維持された。エネルギー密度の高い、充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池が得られた。この電池は金属網の集電体を用いて形成された従来の同様のものに比較して、柔軟性に富み、外力による変

形に対し、電池特性の劣化等が起こりにくく、信頼性、安全性の高いものであった。

【0035】実施例9. 上記実施例6で形成した正極と、実施例2で形成した負極の間にセパレータ（ヘキストセラニーズ製セルガード#2400）をはさみ、これにエチレンカーボネートと1、2-ジメトキシエタンとを溶媒として六フッ化リン酸リチウムを電解質とする電解液を注入後、アルミラミネートフィルムでパッキ、電極間に空気層が入らないように減圧しながら封口処理して単層構造の電池を完成させた。上記実施例8と同様、容易に電解液を注入できた。

【0036】この電池特性を評価したところ、重量エネルギー密度で 93Wh/kg が得られた。電流値 $\text{C}/2$ で150回の充放電を行った後でも、充電容量は初期の78%が維持された。エネルギー密度の高い、充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池が得られた。実施例8と同様、柔軟性に富み、外力による変形に対し、電池特性の劣化等が起こりにくく、信頼性、安全性の高いものであった。

【0037】実施例10. 上記実施例7で形成した正極と、実施例2で形成した負極の間にセパレータ（ヘキストセラニーズ製セルガード#2400）をはさみ、これにエチレンカーボネートと1、2-ジメトキシエタンとを溶媒として六フッ化リン酸リチウムを電解質とする電解液を注入後、アルミラミネートフィルムでパッキ、電極間に空気層が入らないように減圧しながら封口処理して単層構造の電池を完成させた。

【0038】この電池特性を評価したところ、重量エネルギー密度で 80Wh/kg が得られた。電流値 $\text{C}/2$ で150回の充放電を行った後でも、充電容量は初期の75%が維持された。エネルギー密度の高い、充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池が得られた。

【0039】実施例11. 所定の大きさの上記実施例1で形成した正極と、実施例2で形成した負極、セパレータ（ヘキストセラニーズ製セルガード#2400）を用い、セパレータ、正極、セパレータ、負極と順に繰り返し積み重ね、図5に示すような平板状積層構造電池体を作製した。この平板状積層構造電池体の正極及び負極それぞれの端部に接続した集電タブを、正極同士、負極同士スポット溶接することによって、上記平板状積層構造電池体を電氣的に並列に接続した。これにエチレンカーボネートと1、2-ジメトキシエタンとを溶媒として六フッ化リン酸リチウムを電解質とする電解液を注入後、アルミラミネートフィルムでパッキ、電極間に空気層が入らないように減圧しながら封口処理して多層構造の電池を得た。上記実施例の単層電池と同様、エネルギー密度が高く、充放電特性に優れ、耐久性、信頼性、安全性が高いという優れた電池特性を有するとともに、電池容量を大きくでき、しかもコンパクトなりチウムイオン二次電池が得られた。

【0040】実施例 12. 上記実施例 2 と同様に形成した帯状の正極を、2 枚の帯状のセパレータ（ヘキストセラニーズ製セルガード # 2400）間に挟み、この正極を挟んだセパレータの一端を所定量折り曲げ、折り目に上記実施例 1 と同様に形成した所定の大きさの負極を挟み、重ね合わせてラミネータに通した。引き続いて、先に折り目に挟んだ負極と対向する位置に所定の大きさの別の負極を配置し、これを挟むように上記帯状のセパレータを長円状に半周分巻き上げ、さらに別の負極を間に挟みつつ上記セパレータを巻き上げる工程を繰り返し、複数層の電極積層体を有する図 6 に示すような平板状巻型積層構造電池体を作製した。この平板状巻型積層構造電池体の負極それぞれの端部に接続した集電タブをスポット溶接することによって電気的に並列に接続した。これにエチレンカーボネートと 1、2-ジメトキシエタンとを溶媒として六フッ化リン酸リチウムを電解質とする電解液を注入後、アルミラミネートフィルムでパックし、電極間に空気層が入らないように減圧しながら封口処理して多層構造の電池を得た。上記実施例 11 と同様、エネルギー密度が高く、充放電特性に優れ、電池容量が大きく、かつコンパクトで耐久性、信頼性、安全性の高いリチウムイオン二次電池が得られた。

【0041】本実施例では、帯状のセパレータ間に帯状の正極を接合したものを巻き上げつつ、間に所定の大きさの複数の負極を挟んでいく例を示したが、逆に、帯状のセパレータ間に帯状の負極を接合したものを巻き上げつつ、間に所定の大きさの複数の正極を挟む方法でも良い。

【0042】また、本実施例においてはセパレータを巻き上げる方法を示したが、帯状のセパレータ間に帯状の負極または正極を接合したものを折り畳みつつ、所定の大きさの正極または負極を間に挟み貼り合わせる方法でも良い。

【0043】実施例 13. 上記実施例 2 と同様に形成した帯状の正極を帯状の 2 枚のセパレータ（ヘキストセラニーズ製セルガード # 2400）間に配置し、上記実施例 1 と同様に形成した帯状の負極を一方のセパレータの外側に一定量突出させて配置する。負極の一端を一定量先行してラミネータに通し、次いで負極、セパレータ、正極、セパレータとを重ね合わせながらラミネータに通し帯状の積層物を形成した。その後、突出させた正極を折り曲げて、この折り曲げた負極を内側に包み込むようにラミネートした積層物を長円状に巻き上げ、図 7 に示すような複数層の電極積層体を有する平板状巻型積層構造電池体を作製した。これにエチレンカーボネートと 1、2-ジメトキシエタンとを溶媒として六フッ化リン酸リチウムを電解質とする電解液を注入後、アルミラミネートフィルムでパックし、電極間に空気層が入らないように減圧しながら封口処理して多層構造の電池を得た。上記実施例 11、12 と同様、エネルギー密度が高

く、充放電特性に優れ、電池容量が大きく、かつコンパクトで耐久性、信頼性、安全性の高いリチウムイオン二次電池が得られた。

【0044】本実施例では、帯状のセパレータ間に帯状の正極を配置し、一方のセパレータの外側に負極を配置して巻き上げる例を示したが、逆に、帯状のセパレータ間に帯状の負極を配置し、一方のセパレータの外側に正極を配置して巻き上げる方法でも良い。

【0045】上記実施例 11～13 において、積層数を種々変化させたところ、積層数に比例して電池容量が増加した。

【0046】

【発明の効果】本発明のリチウムイオン二次電池用電極の第 1 の構成においては、活物質粉末と導電性繊維を混合し、シート状に成形したものとすることにより、活物質の充填密度を高くでき、可撓性を有し、変形等に対しての耐久性が向上した、壊れにくく、信頼性、安全性の高い高性能な電極が得られる効果がある。その結果、信頼性、安全性の高い、電池特性の優れたリチウムイオン二次電池が得られるとともに、容易に電解液の注入ができるので、電池の製造が簡単になるという効果がある。

【0047】本発明のリチウムイオン二次電池用電極の第 2 の構成においては、活物質粉末と導電性繊維を混合してシート状に成形した繊維含有活物質層上にさらに上記活物質粉末からなる活物質層を形成したものとすることにより、上記と同様の効果を奏するとともに、例えば電池に組み立てたときにセパレータを傷つけることがなく、より安全性を向上できる効果がある。

【0048】本発明のリチウムイオン二次電池用電極の第 3 の構成においては、導電体膜上に活物質粉末と導電性繊維を混合して形成した繊維含有活物質層を有するものとすることにより、上記と同様に活物質の充填密度を高くでき、可撓性を向上できるので、耐久性に優れた、安全で、高性能な電極が得られる効果がある。その結果、信頼性、安全性の高い、電池特性の優れたリチウムイオン二次電池が得られる。

【0049】本発明のリチウムイオン二次電池の第 1 の構成においては、上記第 1 ないし第 3 の構成のいずれかの電極一対の間にセパレータを接合してなる電極積層体を有するものとすることにより、壊れにくく、耐久性に優れ、安全で、薄型等の任意の形態をとりうるとともに、エネルギー密度の高い、充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池が得られる効果がある。

【0050】本発明のリチウムイオン二次電池の第 2 ないし 4 の構成は、第 1 の構成において、電極積層体の複数層を備えることにより、多層構造の電池としても、耐久性、信頼性に優れ、コンパクトで、かつ高性能で電池容量が大きなりチウムイオン二次電池が得られる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のリチウムイオン二次電池用電極の一実施の形態を示す断面模式図である。

【図 2】 本発明のリチウムイオン二次電池の一実施の形態の電池構造を示す断面模式図である。

【図 3】 本発明のリチウムイオン二次電池用電極の他の実施の形態を示す断面模式図である。

【図 4】 本発明のリチウムイオン二次電池用電極のさらに他の実施の形態を示す断面模式図である。

【図 5】 本発明のリチウムイオン二次電池の他の実施の形態の電池構造を示す断面模式図である。

【図 6】 本発明のリチウムイオン二次電池の他の実施

の形態の電池構造を示す断面模式図である。

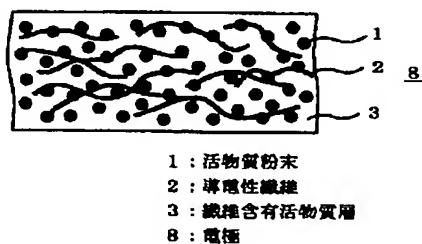
【図 7】 本発明のリチウムイオン二次電池の他の実施の形態の電池構造を示す断面模式図である。

【図 8】 従来例のリチウムイオン二次電池用電極を示す断面模式図である。

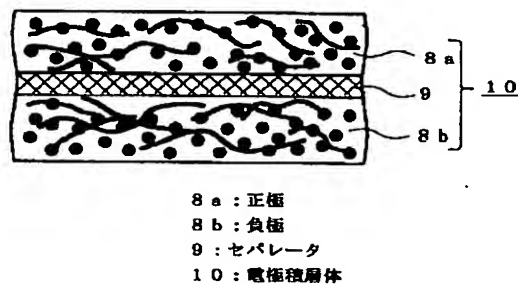
【符号の説明】

1 活物質粉末、2 導電性繊維、3 繊維含有活物質層、4 活物質層、5 導電体膜、6 導電性粉末 7 集電体、8 電極、8 a 正極、8 b 負極、9 セパレータ、10 電極積層体。

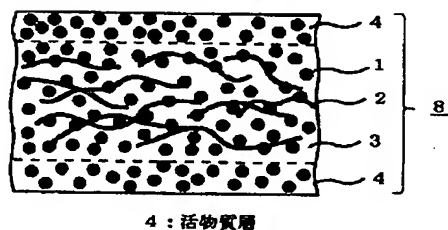
【図 1】



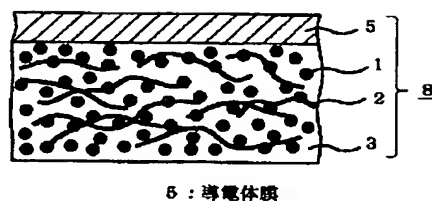
【図 2】



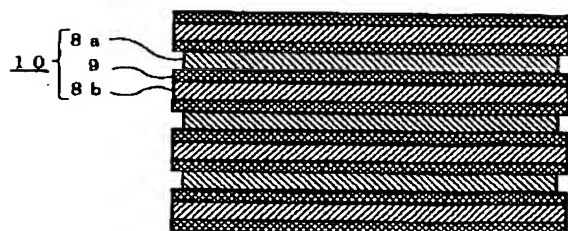
【図 3】



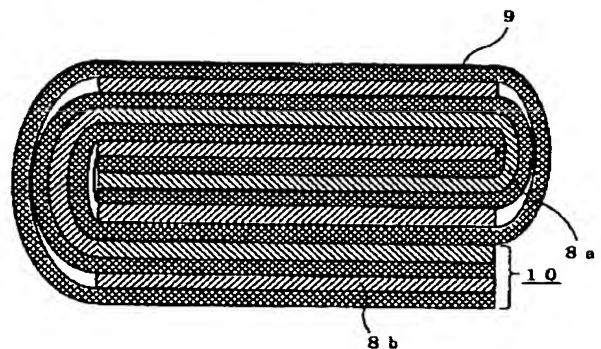
【図 4】



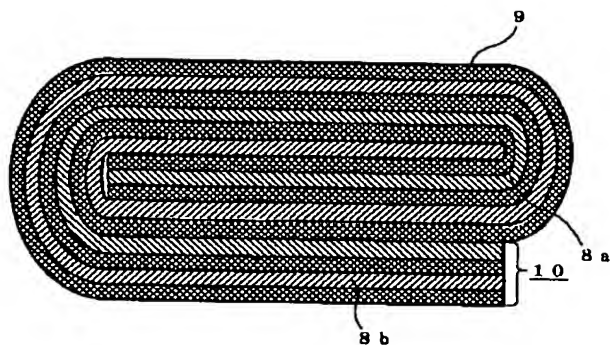
【図 5】



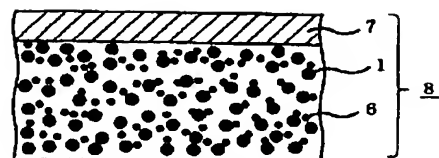
【図 6】



【図 7】



【図 8】



1 : 活性炭粉末
 6 : 導電性粉末
 7 : 集電体
 8 : 電極

フロントページの続き

(72) 発明者 浜野 浩司
 東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三
 菱電機株式会社内
 (72) 発明者 村井 道雄
 東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三
 菱電機株式会社内

(72) 発明者 犬塚 隆之
 東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三
 菱電機株式会社内
 (72) 発明者 白神 昭
 東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三
 菱電機株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.